

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 24217**

---

(54) Copolymères modifiés de l'éthylène et d'au moins une  $\alpha$ -oléfine et procédé pour leur préparation.

(51) Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 08 F 210/16.

(22) Date de dépôt ..... 24 décembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 26 du 1-7-1983.

---

(71) Déposant : SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES CHARBONNAGES SA. — FR.

(72) Invention de : Jean-Pierre Machon, Geneviève Le Brasseur, Jean-Claude Decroix et Marius Hert.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Jean-Michel Lesne, Société chimique des charbonnages SA,  
BP 1, 62160 Bully-les-Mines.

La présente invention concerne des copolymères modifiés de l'éthylène et d'au moins une  $\alpha$ -oléfine et un procédé pour leur préparation.

Il est connu depuis longtemps que l'on peut polymériser l'éthylène sous très haute pression et à température élevée en présence d'un initiateur de radicaux libres. On obtient de cette façon un polymère connu sous le nom de polyéthylène basse densité radicalaire. Quel que soit son indice de fluidité, ce polymère fait généralement preuve d'une étirabilité passable lors de la confection de gaine tubulaire et d'une médiocre résistance au déchirement. En revanche, il permet d'obtenir une bonne stabilité de la bulle lors de l'extrusion-soufflage et il possède une processabilité excellente ; la processabilité est définie comme d'une part l'absence de rupture prématurée de l'extrudat ("melt fracture") et d'autre part la puissance consommée lors de l'extrusion.

Des améliorations substantielles à l'étirabilité et à la résistance au déchirement ont été apportées en préparant des copolymères d'éthylène et d'au moins une  $\alpha$ -oléfine comme le propylène et le butène-1 en présence d'un système catalytique de type Ziegler. Cependant on constate, lors de leur extrusion-soufflage, une instabilité de la bulle et une tendance spontanée à l'agrandissement des trous en cas de perforation de la bulle. On constate également la rupture prématurée de l'extrudat lors de l'extrusion.

Le brevet britannique n° 1.332.859 décrit un procédé pour la polymérisation en continu de l'éthylène dans deux ou plus de deux zones d'un réacteur de polymérisation, qui comprend le passage continu de l'éthylène à travers une première zone de polymérisation sous une pression non inférieure à 1600 bars et à une température non inférieure à 125°C, en présence d'un initiateur de radicaux libres et le passage du milieu réactionnel contenant le polymère et l'éthylène non réagi, avec ou sans éthylène supplémentaire, à travers une seconde zone de polymérisation sous une pression d'au moins 1600 bars et à température plus élevée, en présence d'un catalyseur Ziegler, les conditions combinées de température de pression dans chaque zone étant telles que la polymérisation y a lieu en phase liquide unique et que le milieu réactionnel reste à l'état d'une phase liquide unique jusqu'à son enlèvement de ladite zone.

Le brevet français n° 2.202.898 décrit un procédé de polymérisation et copolymérisation de l'éthylène sous pression supérieure à 1000 bars, à une température comprise entre 220°C et 270°C, au moyen d'un système catalytique comprenant du trichlorure de titane et un alkylaluminium, le temps de séjour du système catalytique dans le réacteur de polymérisation

étant inférieur à 150 secondes, caractérisé en ce que le système catalytique comprend en outre au moins un composé choisi parmi les alcoolates de titane et les huiles de silicone.

Un but de l'invention est d'obtenir des polymères de l'éthylène ayant simultanément, dans l'application à la fabrication de films, d'une part les qualités du polyéthylène basse densité radicalaire à savoir la stabilité de la bulle et la processabilité et d'autre part celles des copolymères obtenus en présence de systèmes catalytiques de type Ziegler à savoir l'étirabilité et la résistance au déchirement.

Un objet de l'invention concerne des copolymères modifiés de l'éthylène et d'au moins une  $\alpha$ -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comprenant de 0,5 à 10 % en moles de motifs dérivés de ladite  $\alpha$ -oléfine, caractérisés en ce que leur viscosité limite mesurée est comprise entre 1,5 et 10 fois leur viscosité limite calculée à partir de la distribution des masses moléculaires.

L' $\alpha$ -oléfine peut être choisie notamment parmi le propylène, le butène-1, le pentène-1, l'hexène-1, le méthyl-pentène-1, l'heptène-1, l'octène-1 ou leurs mélanges.

Par viscosité limite mesurée  $\eta_o^m$  on entend la valeur de la viscosité à gradient de cisaillement nul obtenue par extrapolation de la courbe de la viscosité mesurée en fonction du gradient de cisaillement. Les mesures sont effectuées à l'aide de tout matériel approprié et en particulier de la balance rhéomètre décrite dans le brevet français n° 1.462.343. Avantagusement les mesures sont effectuées à la température à laquelle est mesuré l'indice de fluidité selon la norme ASTM D 1238-73 c'est-à-dire à 190°C.

Par viscosité limite calculée  $\eta_o^c$  on entend la valeur de la viscosité à gradient de cisaillement nul obtenue par calcul à partir de la distribution des masses moléculaires par chromatographie par perméation de gel (GPC). La théorie de BUECHE (J. Chem. Phys. 1956 (25) 599) montre qu'un polymère linéaire, s'il est isomoléculaire, obéit à une relation du type  $\eta_o = K M^{3,4}$ ;  $\eta_o$  étant la viscosité limite, K un coefficient de proportionnalité dépendant de la température, M la masse moléculaire moyenne. Si le polymère est polydispersé, il faut introduire dans cette relation une masse moyenne rhéologique  $M_t$  exprimée, en fonction de  $C_i$  le pourcentage en poids et  $M_i$  la masse de chaque fraction du polymère déterminée par GPC, par la relation :

$$M_t = \left( \sum C_i M_i^{1,21} \right)^{\frac{1}{1,21}}$$

A la température de 190°C, on obtient expérimentalement pour les copolymères d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine la relation :

$$\log \eta_o^c = 3,482 \log M_t - 13,342.$$

- Ainsi, quel que soit le copolymère modifié selon l'invention,  $\eta_o^c$  est la viscosité limite calculée qu'aurait un copolymère d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine de même masse moléculaire moyenne en nombre ( $M_n$ ), de même masse moléculaire moyenne en poids ( $M_w$ ), de même indice de fluidité (IF) et de même masse volumique ( $\rho$ ). Le rapport  $\eta_o^m / \eta_o^c$  obtenu pour des copolymères non modifiés de l'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine est sensiblement égal à 1, aux erreurs expérimentales près.

Le comportement amélioré des copolymères modifiés selon l'invention, lors de l'extrusion-soufflage de films, doit être attribué au fait qu'ils présentent un rapport  $\eta_o^m / \eta_o^c$  compris entre 1,5 et 10.

- Les copolymères modifiés selon l'invention ont généralement un indice de fluidité compris entre 0,1 et 10 dg/mm et une masse volumique comprise entre 0,910 et 0,955 g/cm<sup>3</sup>. Dans l'application à la fabrication de films tubulaires, c'est-à-dire lorsque leur indice de fluidité ne dépasse pas environ 3 dg/mm, ces copolymères modifiés montrent une remarquable processabilité et d'excellentes propriétés, notamment une étirabilité industrielle, définie comme l'épaisseur de film permettant une fabrication continue par extrusion-soufflage pendant une durée de 2 heures sans perturbations, aussi faible que 7 microns.

- Un autre objet de l'invention concerne un procédé de préparation des copolymères modifiés décrits ci-dessus, par copolymérisation de l'éthylène avec au moins une  $\alpha$ -oléfine, dans au moins un réacteur en présence d'un système catalytique de type Ziegler, à une température de 180°C à 320°C et sous une pression de 300 à 2500 bars, le temps de séjour moyen du système catalytique dans le réacteur étant compris entre 1 et 120 secondes, caractérisé en ce qu'on met ensuite le copolymère obtenu en présence de 0,01 à 1 millimole par kg de copolymère d'au moins un initiateur de radicaux libres, à une température comprise entre 220°C et 320°C, pendant une durée comprise entre 5 et 200 secondes, sous une pression inférieure à 1000 bars. Cette dernière pression est choisie en vue d'éviter la polymérisation du monomère n'ayant pas réagi et donc la formation de polyéthylène basse densité radicalaire.

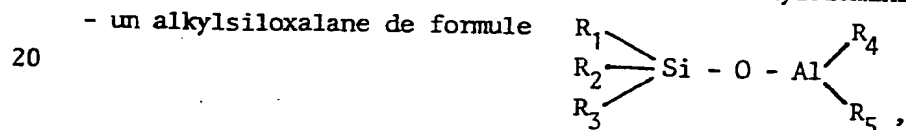
La copolymérisation est effectuée dans au moins un réacteur comprenant au moins une zone réactionnelle. Le réacteur peut être autoclave ou tubulaire avec plusieurs zones réactionnelles. Il pourra être avantageux d'adopter une disposition particulière de l'installation de polymérisation

par exemple l'une de celles décrites dans les brevets français n° 2.346.374 et 2.385.745. L' $\alpha$ -oléfine est soit introduite soit formée par oligomérisation de l'éthylène. La teneur en  $\alpha$ -oléfine dans le mélange réactionnel est fonction de la nature de ladite  $\alpha$ -oléfine ; elle est avantageusement comprise entre 15 et 35 % en poids pour le propylène, entre 5 et 65 % en poids pour le butène-1, entre 5 et 80 % en poids pour l'hexène-1. Elle n'est pas nécessairement constante le long du réacteur.

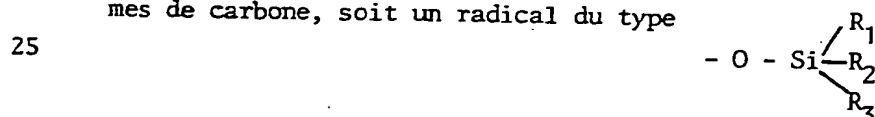
Le système catalytique de type Ziegler comprend d'une part au moins un activateur choisi parmi les hydrures et les composés organométalliques des métaux des groupes I à III de la Classification Périodique et d'autre part au moins un composé halogéné d'un métal de transition des groupes IVa à VIa, éventuellement fixé sur un support inerte ou mélangé à un composé d'un métal du groupe VIII.

L'activateur peut être :

- 15 - un alkylaluminium, comme le triéthylaluminium, le tributylaluminium, le triisobutylaluminium, le trioctylaluminium,
- un chlorodialkylaluminium comme le chlorodiéthylaluminium,
- un dichloroalkylaluminium comme le dichloroéthylaluminium,



$R_1, R_2, R_3, R_4$  étant des radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à 10 atomes de carbone et  $R_5$  étant soit un radical hydrocarboné ayant de 1 à 10 atomes de carbone, soit un radical du type



- un mélange d'halogénure (différent du fluor) d'alkylmétal et de fluorure d'alkylmétal,
- un composé de formule  $(\text{AlR}_2\text{F}) (\text{AlR}_2\text{X})_a (\text{AlR}_2\text{H})_b (\text{AlR}_3)_c$ , R étant un
- 30 groupe alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, X un halogène autre que le fluor,  $0,1 \leq a \leq 0,4$ ,  $0,1 \leq b \leq 0,4$ ,  $0,05 \leq c \leq 0,2$  ou  $a = 0$  si b et/ou c ne sont pas nuls.

Le composé halogéné d'un métal de transition des groupes IVa à VIa, éventuellement fixé sur un support inerte ou mélangé à un composé d'un métal du groupe VIII peut être :

- 35 - du chlorure de titane violet  $\text{TiCl}_3, \frac{1}{3} \text{AlCl}_3$ ,
- un composé de formule  $(\text{TiCl}_a)_x (\text{MgCl}_2)_y (\text{AlCl}_3)_z (\text{RMgCl})_b$  dans laquelle  $2 \leq a \leq 3$ ,  $y \geq 2$ ,  $0 \leq z \leq \frac{1}{3}$  et  $0 \leq b \leq 1$ , seul ou en mélange avec un composé de formule  $\text{TiCl}_3 (\text{AlCl}_3)_w (\text{E}, \text{TiCl}_4)_x$  dans

- laquelle  $0 \leq w \leq \frac{1}{3}$ ,  $0 \leq x \leq 0,03$  et E est un éther diisoamylique ou di-n-butylique,
- le produit obtenu par mise en contact d'un composé complexe de magnésium comportant au moins un composé choisi parmi les monohalogénures de magnésium et les hydrures d'halogénomagnésium, et d'un halogénure de titane ou de vanadium dans lequel le métal a une valence  $\leq 3$ ,
  - un composé de formule  $(MX_a)(MgX_2)_b(RMgX)_c(HMgX)_d$ , dans laquelle M est un métal du groupe IVa ou Va de la Classification Périodique, X est un halogène, R est un radical hydrocarboné et  $2 \leq a \leq 3,5$ ,  $1 \leq b \leq 30$ ,  
10  $1 \leq c \leq 8$  et  $0 \leq d \leq 10$ ,
  - un composé de formule  $(TiCl_3, \frac{1}{3} AlCl_3)(MCl_3)_x(MgX_2)_y$  dans laquelle M est un métal de transition des groupes Va et VIa de la Classification Périodique, X est un halogène,  $0,3 \leq x \leq 3$  et  $0 \leq y \leq 20$ ,
  - un composé formé de cristaux mixtes contenant  $TiCl_3$  (ou  $TiCl_2$ ),  $AlCl_3$  et  
15 d'autres chlorures métalliques tels que  $FeCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $MoCl_3$ ,  $MgCl_2$ ,
  - un composé de formule  $(MX_3)(\emptyset_n SiL_{4-n})_b$  dans laquelle M est un métal de transition des groupes IVa à VIa de la Classification Périodique,  $\emptyset$  est un noyau aromatique ou polyaromatique éventuellement substitué ayant de 6 à 15 atomes de carbone, L est soit un atome d'halogène, soit  
20 un groupe hydroxyle et  $1 \leq n \leq 3$ ,  $0,2 \leq b \leq 2$ , ledit composé étant le cas échéant associé à  $AlCl_3$ ,  $MgCl_2$  et/ou un halogénure de métal du groupe VIII,
  - un composé de formule  $X_{m-n} M(OR)_n$  dans laquelle M représente un ou plusieurs métaux des groupes Ia, IIa, IIb, IIIb et VIIa de la Classification Périodique, X est un radical inorganique monovalent, R est un radical hydrocarboné monovalent, m est la valence de M et  $1 \leq n \leq m$ , mis  
25 en présence d'un dérivé halogéné d'un métal de transition des groupes IVa à VIa.

Le support inerte sur lequel est déposé le catalyseur Ziegler  
30 comprend par exemple un ou plusieurs des composés suivants :  $MgCl_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $MnCl_2$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ .

Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre en copolymérisant l'éthylène et l' $\alpha$ -oléfine en présence d'un hydrocarbure saturé tel que le propane, le butane, etc... employé à raison de jusqu'à 50 % en  
35 poids, principalement lorsque la température et/ou la pression sont faibles. Afin de contrôler avec précision l'indice de fluidité du copolymère modifié obtenu, il peut aussi être avantageux d'effectuer la copolymérisation en présence de jusqu'à 2 % en moles d'hydrogène.

Selon l'invention on met le copolymère obtenu en présence d'au moins un initiateur de radicaux libres. Cette mise en présence peut être effectuée par injection d'une solution ou d'une suspension de l'initiateur de radicaux libres dans la dernière zone réactionnelle du réacteur ou de l'ensemble de réacteurs, étant entendu que la pression dans ledit réacteur est inférieure à 1000 bars. Cette mise en présence peut également être effectuée dans un séparateur, fonctionnant sous une pression de 50 à 500 bars, situé après le réacteur et dont la fonction est de séparer le copolymère formé des monomères n'ayant pas réagi. Elle peut également avoir lieu dans la machine de transformation du copolymère telle que, par exemple, une extrudeuse ou une boudineuse, alimentée sous une pression comprise entre 1 bar et 25 bars ; il est bien connu que la pression dans l'extrudeuse peut atteindre 250 bars en fonction du profil de la vis d'extrusion. La mise en présence de l'initiateur de radicaux libres et du copolymère dans la machine de transformation a lieu avantageusement en utilisant une solution de l'initiateur ou un mélange maître préparé à sec.

L'initiateur de radicaux libres peut être choisi parmi les peroxydes et hydroperoxydes organiques et les dérivés diazoïques. Son temps de demi-vie doit être au moins égal à la durée de la mise en présence avec le copolymère à la température utilisée, cette durée étant généralement plus longue dans la machine de transformation que dans un réacteur ou un séparateur. On utilise de préférence une quantité d'initiateur de radicaux libres comprise entre 0,01 et 1 millimole par kilogramme de copolymère fabriqué.

Les exemples non limitatifs suivants ont pour but d'illustrer l'invention.

#### EXEMPLE 1

Dans un réacteur autoclavé cylindrique de volume 3 l divisé en 3 zones à l'aide d'écrans métalliques on copolymérise, sous une pression de 980 bars, un mélange constitué de 60 % en poids d'éthylène et de 40 % en poids de butène-1. Les températures sont de 250°C dans la première zone, 258°C dans la seconde et 256°C dans la troisième zone. Le système catalytique est constitué du catalyseur  $\text{TiCl}_3$ ,  $\frac{1}{3} \text{AlCl}_3$ ,  $\text{VCl}_3$  activé par le diméthyléthyl-diéthylsiloxalane (ci-après activateur A) dans un rapport  $\text{Al/Ti} + \text{V} = 3$  et est injecté dans les première et seconde zones. On introduit dans la troisième zone 0,065 millimole de peroxyde de ditertiobutyle par kg de copolymère, sous forme d'une solution dans le méthylcyclohexane.

Outre la quantité d'initiateur utilisée en millimole par kg de copolymère, les caractéristiques suivantes du copolymère modifié obtenu

(et des copolymères modifiés obtenus selon les exemples suivants) figurent dans le tableau en annexe :

- taux de motifs dérivés de l' $\alpha$ -oléfine dans le copolymère modifié obtenu, déterminé par spectroscopie infra-rouge, en % en moles
- 5 - rendement catalytique en copolymère en kg par milliatome-gramme de titane
- masse volumique  $\rho$  en g/cm<sup>3</sup>
- indice de fluidité IF en dg/mn mesuré à 190°C selon la norme ASTM D 1238-73
- viscosité limite mesurée à 190°C à l'aide de la balance rhéomètre décrite
- 10 dans le brevet français n° 1.462.343 et exprimée en poises
- rapport  $\eta_o^m / \eta_o^c$

#### EXEMPLE 2 (comparatif)

On opère dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1 mais on n'introduit pas de peroxyde dans la troisième zone.

#### EXEMPLE 3

- 15 On copolymérise dans le réacteur de l'exemple 1, dont les zones sont portées respectivement aux températures de 185°C, 230°C et 270°C, sous une pression de 600 bars, un mélange de 70 % en poids d'éthylène et 30 % en poids de butène-1.

- 20 On injecte dans les 2 premières zones un système catalytique comprenant le catalyseur  $TiCl_3$ ,  $\frac{1}{3} AlCl_3$ ,  $2VCl_3$ , activé par l'activateur A dans un rapport  $Al/Ti + V = 3$ .

On injecte dans la 3ème zone le même système catalytique auquel on a ajouté 0,031 millimole de benzopinacol par kg de copolymère.

#### EXEMPLE 4

- 25 Dans un appareillage comportant 2 réacteurs agencés en série, le premier réacteur comprenant 3 zones réactionnelles maintenues respectivement aux températures de 200°C, 225°C et 185°C, et sous une pression de 1200 bars, le second réacteur comprenant 2 zones réactionnelles maintenues
- 30 respectivement aux températures de 235°C et 280°C, et sous une pression de 900 bars, on polymérise de l'éthylène en présence de 6 % en volume de propane. Le système catalytique, identique à celui de l'exemple 1, est injecté dans les première et troisième zone du premier réacteur. Dans la première zone du second réacteur on injecte le catalyseur  $TiCl_3$ ,  $\frac{1}{3} AlCl_3$ ,
- 35  $2VCl_3$ , activé par un mélange équimoléculaire de  $Al(C_2H_5)_3$  et de  $Al(C_2H_5)_2Cl$  dans un rapport  $Al/Ti = 3$ .

Dans la seconde zone du second réacteur on injecte 0,2 millimole par kg de copolymère, de peroxyde de ditertiobutyle en solution dans un mélange d'hydrocarbures saturés en  $C_{11}$ - $C_{12}$ .



Les conditions opératoires et le système catalytique utilisé sont tels que l'éthylène se dimérise partiellement en butène-1 qui copolymérise avec lui pour former un copolymère comportant 0,6 % en moles de motifs dérivés du butène-1.

#### 5 EXEMPLE 5 (comparatif)

Dans le réacteur de l'exemple 1, dont les zones sont maintenues respectivement aux températures de 250°C, 260°C et 260°C, on copolymérise un mélange de 55 % en poids d'éthylène et 45 % en poids de butène-1 sous une pression de 950 bars, en présence de 0,1 % d'hydrogène en volume.

10 Dans la première et la seconde zone on introduit le catalyseur  $\text{TiCl}_3$ ,  $\frac{1}{3} \text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  activé par l'activateur A dans un rapport Al/Ti = 3.

Sur une machine du type B 60 de REIFENHAUSER on a extrudé des films tubulaires d'épaisseur 50 microns, à une température de 240°C et selon un taux de gonflage de 2. Les propriétés suivantes sont mesurées et consignées dans le tableau II.

- résistance au déchirement RD (exprimée en g/ $\mu$ ) dans les sens longitudinal L et transversal T, déterminée selon la norme ASTM D 1922-67
- étirabilité industrielle EI (exprimée en  $\mu$ )
- trouble T (exprimé en %) mesuré selon la norme E 2421
- 20 - énergie consommée W (exprimée en KWh/kg).

#### EXEMPLE 6

On opère dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 5 en introduisant, de plus, dans la 3ème zone réactionnelle 0,1 millimole de peroxyde de ditertiobutyle (en solution dans le méthylcyclohexane) par kg de copolymère fabriqué. On modifie la teneur en hydrogène en la portant à 0,3 % en volume par rapport au mélange d'éthylène et de butène-1 de façon à obtenir un copolymère dont la masse volumique soit identique à celle du copolymère obtenu à l'exemple 5. Le copolymère modifié obtenu est extrudé dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 5. Ses propriétés sont consignées au tableau II.

#### EXEMPLE 7 (comparatif)

On opère dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 5 mais en absence d'hydrogène.

#### EXEMPLE 8

35 On opère dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 5 en présence de 0,15 % en volume d'hydrogène. On injecte dans l'extrudeuse 0,3 millimole de 2,2'-azobis(2-acétoxypropane), en solution dans une coupe  $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$  d'hydrocarbures saturés, par kg de copolymère. Le copolymère modifié extrudé possède les caractéristiques figurant au tableau I.

EXEMPLE 9

5 Au copolymère obtenu à l'exemple 5 on ajoute, au moment de son passage en extrudeuse à la température de 240°C, 0,59 millimole par kg de 2,2'-azobis(2-acétoxypropane) en solution dans une coupe C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> d'hydrocarbures saturés. On obtient un copolymère modifié extrudé dont les caractéristiques figurent au tableau I.

EXEMPLE 10

10 En injectant dans l'extrudeuse 0,2 millimole de 2,2'-azobis(2-acétoxypropane) par kg de copolymère obtenu à l'exemple 5, sous forme d'un mélange maître préparé à sec à base du même copolymère comportant 4000 ppm de cet initiateur, on obtient le copolymère modifié dont les caractéristiques figurent au tableau I.

EXEMPLE 11

15 Dans les conditions opératoires décrites à l'exemple 1, on copolymérise un mélange de 75 % en poids d'éthylène et 25 % en poids de butène-1, comprenant en outre 0,4 % en volume d'hydrogène. Le peroxyde de ditertiobutyle en solution dans le méthylcyclohexane est introduit dans la troisième zone du réacteur à raison de 0,1 millimole par kg de copolymère. Les caractéristiques du copolymère ainsi modifié figurent  
20 au tableau I.

TABLEAU II

EXEMPLE	RD		RF	RI	EI	T	W
	L	T					
5	350	650	moyenne	250	7	5	0,380
25 6	430	580	très bonne	240	7	4,5	0,335

TABLEAU

Exemple	Initiateur millimole/kg	Motifs N-oléfine % en moles	Rendement catalytique	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	I.F. dg/mn	$\eta_o^m$ poises	$\eta_o^m / \eta_o^c$
1	0,065	1,8	6,5	0,930	0,85	138.000	1,6
2	--	1,8	7,1	0,930	2,40	34.500	0,95
3	0,031	3,0	5,8	0,922	1,25	173.000	1,8
4	0,2	0,6	7,5	0,955	1,20	96.000	2,5
5	--	3,8	5,5	0,919	1,20	66.000	1,0
6	0,1	3,8	5,2	0,919	1,20	160.000	2,3
7	--	3,8	6,2	0,919	0,70	110.000	1,05
8	0,3	3,8	5,7	0,919	0,70	250.000	2,3
9	0,59	3,8	5,5	0,919	0,45	481.000	5,9
10	0,2	3,8	5,5	0,919	1,0	144.000	3,0
11	0,1	0,9	7,2	0,940	8,0	29.000	2,2

REVENDICATIONS

1. Copolymères modifiés de l'éthylène et d'au moins une  $\alpha$ -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comprenant de 0,5 à 10 % en moles de motifs dérivés de ladite  $\alpha$ -oléfine, caractérisés en ce que leur viscosité limite mesurée est comprise entre 1,5 et 10 fois leur viscosité limite  
5 calculée à partir de la distribution des masses moléculaires.

2. Copolymères selon la revendication 1 caractérisés en ce que leur indice de fluidité est compris entre 0,1 et 10 dg/mn.

3. Procédé de préparation des copolymères modifiés selon la revendication 1 par copolymérisation de l'éthylène avec au moins une  
10  $\alpha$ -oléfine, dans au moins un réacteur, en présence d'un système catalytique de type Ziegler, à une température de 180° C à 320° C et sous une pression de 300 à 2500 bars, en présence, le cas échéant, de jusqu'à 2 % en moles d'hydrogène, le temps de séjour moyen du système catalytique dans le réacteur étant compris entre 1 et 120 secondes, caractérisé en ce qu'on met  
15 ensuite le copolymère obtenu en présence de 0,01 à 1 millimole par kg de copolymère d'au moins un initiateur de radicaux libres, à une température comprise entre 220° C et 320° C, pendant une durée comprise entre 5 et 200 secondes, sous une pression inférieure à 1000 bars.

4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la mise  
20 en présence a lieu dans la dernière zone réactionnelle du réacteur.

5. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la mise en présence a lieu dans un séparateur.

6. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la mise en présence a lieu dans une machine de transformation des copolymères.

25 7. Procédé selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que l'initiateur de radicaux libres est un composé peroxydique.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le composé peroxydique est le peroxyde de ditertiobutyle.

30 9. Procédé selon l'une des revendications 3 à 6 caractérisé en ce que l'initiateur de radicaux libres est un composé diazoïque.

10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le composé diazoïque est le 2,2'-azobis(2-acétoxypropane).

11. Procédé selon l'une des revendications 3 à 6 caractérisé en ce que l'initiateur de radicaux libres est le benzopinacol.